

EASILY SOLUBLE CHITOSAN

Patent number: JP63225602
Publication date: 1988-09-20
Inventor: KUSHINO SHIGETAKA; ASANO HIROSHI
Applicant: NITTA GELATIN KK
Classification:
- international: C08B37/08
- european:
Application number: JP19870059229 19870313
Priority number(s): JP19870059229 19870313

Report a data error here

Abstract of JP63225602

PURPOSE:To form an easily soluble chitosan which dose not need a large amount of an acid or water when used, is nearly odorless, can be stored for a long term and can be used at a high concentration, by dehydrating an aqueous solution of chitosan salt which is a reaction product of chitosan and an acid, followed by powdering. **CONSTITUTION:**This easily soluble chitosan is formed by dehydrating an aqueous solution of a chitosan salt which is a reaction product of chitosan and an acid, followed by powdering. As chitosan, one which is conventionally employed can be used as it is. As an acid which will be reacted with chitosan, either a mineral acid or an organic acid may be used, hydrochloric acid can be mentioned as the mineral acid, and acetic acid, lactic acid, citric acid, succinic acid, etc. as the organic acid. The reaction of chitosan with the acid is carried out generally in the presence of water in order to conduct the reaction smoothly. As a method of the dehydration and powdering, a usual method for producing a powder can be employed (e.g., spray drying, drum drying, freeze-drying, etc.).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-225602

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月20日

C 08 B 37/08

6779-4C

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 易溶性キトサン

⑯ 特 願 昭62-59229

⑰ 出 願 昭62(1987)3月13日

⑱ 発 明 者 櫛 野 滋 隆 大阪府八尾市山本町北7丁目2番12号
⑱ 発 明 者 浅 野 裕 志 奈良県奈良市七条西町1-18-17
⑲ 出 願 人 新田ゼラチン株式会社 大阪府大阪市東区本町2丁目55番地1
⑳ 代 理 人 弁理士 松本 武彦

明 細 書

1. 発明の名称

易溶性キトサン

2. 特許請求の範囲

(1) キトサンと酸との反応物であるキトサン塩の水溶液を脱水、粉末化させてなる易溶性キトサン。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

この発明は、天然キチンを脱アセチル化して得られるキトサンの易溶化技術に関する。

(背景技術)

エビ、カニ等の甲殻類の甲皮、きのこ、細菌細胞壁等から得られるキチンを脱アセチル化することにより、工業用、医薬用あるいは食品用等の蛋白質凝集剤や、整髪料等の化粧品等として用いられるキトサンが製造される。キトサンには、高分子量のものから低分子量のものまで様々なタイプがあるが、一般に水に難溶であり、水溶液化して使用するためには、鉱酸や有機酸等の助けを借り

る必要がある。

ところが、このように酸の助けによって水溶液化したとしても、高濃度のものは得られない。酸をいくら多く配合してpH値を低くしても、溶解できるキトサン量には限界がある。たとえば、有機酸として乳酸を使用し、分子量約30000のキトサンを溶解する場合には10~11重量%(以下「%」と記す)程度が限界であって、それ以上溶解することはできない。製品によっては水を全く不要とする場合があるため、水溶液の濃度は高ければ高い程好ましいのであるが、上記のようなキトサンを工業的に使用する場合には、多量の水溶液が必要となり、作業性やコストの点で不利となる。少しでも濃度を高めようとする、多量の酸を必要とするばかりでなく、製造ラインを耐酸性のものにしなければならないため、やはり、作業性やコストの点で問題となる。

また、キトサンを溶解するのに最も適している低分子量の有機酸(酢酸、乳酸等)は、非常に臭気の強いものであるため、これを多量に使用する

ことは、製造工程上問題となるばかりでなく、製造できる製品を限定することにもなってしまふ。

しかも、このように水溶液化されたキトサンは、長期間保存することができない。保存中に褐変が起こったり、加水分解反応が進行してキトサンの分子量が低下したりするのである。

(発明の目的)

この発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、使用にあたり多量の酸や水を必要とせず、臭気が少なく、長期間保存することもでき、高濃度で使用する事ができる易溶性キトサンを提供することを目的としている。

(発明の開示)

上記目的を達成するため、この発明は、キトサンと酸との反応物であるキトサン塩の水溶液を脱水、粉末化させてなる易溶性キトサンを要旨とする。

以下に、この発明を、詳しく説明する。

使用されるキトサンとしては、従来より用いられているものを、そのまま使用することができる

。すなわち、エビ、カニ等の甲殻類の甲皮、きのこ、細菌細胞壁等から得られた天然キチンを、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の濃アルカリ中で脱アセチル化反応させて得られた高分子量のものや、このキトサンを、さらに、酸化剤や酵素で処理して脱臭、分解した低分子量のものまで、あらゆる種類のものを用いることができるのである。

上記キトサンと反応する酸としては、鉱酸、有機酸のいずれを用いてもよい。鉱酸としては塩酸等が挙げられ、有機酸としては酢酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、L-グルタミン酸、L-アスパラギン酸等が挙げられる。

これらキトサンと酸とを反応させるには、キトサンの粉末に酸を加えればよいのであるが、これらのものだけでは反応が急激に行われたり、所定の反応以外の副反応が起こる可能性もあるため、通常、これらの反応は、水の存在下で行われる。また、この水は、反応によって生成されるキトサン塩を所定の濃度の水溶液にするためにも必要と

なる。このような水を伴う反応の方法としては、キトサン粉末を水に分散させ、それをかく拌しつつ酸を加える方法等があるが、それ以外の方法を用いるようであってもよい。また、以上のようにしてキトサンと酸とを反応させるにあたり、キトサンを低分子量化するための分解酵素をもこの反応系に添加し、キトサンの低分子量化と溶解とを同時に行うこともできる。要するに、キトサン塩の水溶液が得られるのであれば、方法は特に限定されないのである。

上記のようにして得られたキトサン塩の水溶液を脱水、粉末化すれば、この発明の易溶性キトサンが得られる。

脱水、粉末化の方法も、この発明では特に限定されず、通常行われている粉末製造の方法を、そのまま採用することができる。たとえば、噴霧乾燥、ドラム乾燥、凍結乾燥、マイクロ波乾燥等の乾燥による方法はもちろん、キトサン塩の貧溶液である多量のアルコール中に上記水溶液を投入して沈澱を析出させる、いわゆる、沈澱析出反応を

用いることもできる。また、その他の方法によることもできる。上記乾燥による方法では、完全に水分を蒸発させれば、そのまま粉末の易溶性キトサンとして使用できる状態となるが、沈澱析出反応では、得られた沈澱物とアルコールとを分離する必要がある。

以上のようにして得られた易溶性キトサンは水に易溶で、溶解にあたり酸等の助けを借りる必要はない。このため、臭気の強い低分子量の有機酸等を使用する必要がなく、製造工程上有利になるばかりでなく、製造できる製品も限定されなくなる。たとえば、化粧品や食品類にも使用できるようになるのである。

しかも、この発明の易溶性キトサンは、従来のキトサンに比べ、高濃度の水溶液を得ることができるようになる。

たとえば、キトサンと乳酸との反応物であるキトサン乳酸塩の水溶液を乾燥、粉末化させて得られた、分子量約30000の易溶性キトサンでは、酸等を加えずに、20%を超える高濃度の水溶

液を得ることができるのである。

通常、分子量が大きくなると、その溶解性も低下する。この発明の易溶性キトサンについても同様であって、発明者らの調べたところでは、分子量約30000の易溶性キトサンの限界溶解度が、前述したように20~25%であるのに対し、分子量約260000の易溶性キトサンでは、6~8%にまで低下する。しかしながら、同じ分子量のものを考えた場合には、やはり、この発明の易溶性キトサンの方が、遙かに溶解性に優れ、高濃度の溶液を得られることがわかる。たとえば、従来のキトサンでは、分子量が同じ260000の場合には、その限界溶解度はさらに悪く、僅か2~3%にまで低下してしまい、工業的に利用することが難しくなる。

前述した6~8%の溶解度は、従来のキトサンにおいては、もっと低分子量の、実際に工業的に利用されているものの溶解度に相当する値であり、言い換えれば、従来使用できなかった高分子量のものまでも、この発明の易溶性キトサンにおい

ては、工業的に利用できるようになるのである。

この発明の易溶性キトサンは、通常は粉末状であるため、長期間保存しても褐変や加水分解反応等は起こらず、品質が劣化することもない。このため、液状では使えない用途にも利用することができ、用途が広範になる。また、従来のものが水溶液であるがゆえに使用できなかった、水を全く必要とせず、かえって水があると好ましくないような用途にも利用できるようになる。

つぎに、この発明の実施例について、詳しく説明する。

(実施例1)

分子量約30000のキトサン粉末20gを940mlの水に分散させ、そこへ50%乳酸40mlを加えて反応を行い、キトサン塩の2%水溶液を得た。得られたキトサン塩水溶液を、エバポレータを用いて10%濃度に減圧濃縮したのち、これを下記の条件で噴霧乾燥させ、易溶性キトサン粉末を得た。

—噴霧乾燥条件—

熱風吹き込み温度	175℃
排風温度	90℃
流量	5ℓ/hr

このようにして得られた易溶性キトサン粉末15.0gを水100ml中に投入したところ、直ちに溶解し、高濃度の溶液が得られた。

(実施例2)

分子量約260000のキトサン粉末20gを960mlの50~55℃の温水に分散させた。この分散液に酢酸20mlを加えたのち、キトサンの分解酵素たるパバイン0.5gを加え、50~55℃で1時間かく拌してキトサンを低分子量化するとともに溶解し、キトサン塩の2%水溶液を得た。得られたキトサン塩水溶液を、多量のエタノール中に滴下して沈澱を析出させ、それを濾過して分取したのちエタノールで洗浄し、乾燥して易溶性キトサン粉末を得た。

このようにして得られた易溶性キトサン粉末15.0gを水100ml中に投入したところ、直ちに溶解し、高濃度の溶液が得られた。

(実施例3)

分子量約30000のキトサン粉末20gを960mlの水に分散させ、そこへ酢酸20mlを加えて反応を行い、キトサン塩の2%水溶液を得た。得られたキトサン塩水溶液を、エバポレータを用いて10%濃度に減圧濃縮したのち、ドラム乾燥機で乾燥させ、易溶性キトサン粉末を得た。

このようにして得られた易溶性キトサン粉末15.0gを水100ml中に投入したところ、直ちに溶解し、高濃度の溶液が得られた。

(比較例1)

処理していないキトサン粉末(分子量約30000)15.0gを同じく水100ml中に投入したが、そのままでは溶解することができなかった。乳酸を加えて始めて、僅かな量の溶解が観察されが、全量を溶解することはできなかった。

(比較例2)

処理していないキトサン粉末(分子量約260000)15.0gを同じく水100ml中に投入したが、そのままでは溶解することができなかった。

。乳酸を加えて始めて、僅かな量の溶解が観察されが、全量を溶解することはできなかった。

この発明の易溶性キトサンが如何に易溶であるか、をさらに詳しく調べるため、以下に示す試験1を行った。

なお、測定にあたっては、下記の条件で作成した易溶性キトサンと、比較のため未反応のキトサンとを使用した。

(易溶性キトサン)

分子量約30000のキトサンを水に分散させ、そこに乳酸を添加して溶解したのち、水酸化ナトリウムを加えて液のpHを5.5～5.0に調整してキトサン塩水溶液を得た。得られたキトサン塩水溶液をエバポレータを用いて5%濃度に減圧濃縮したのち、これを下記の条件で噴霧乾燥させ、易溶性キトサン粉末を得た。

—噴霧乾燥条件—

熱風吹き込み温度 173℃

排風温度 103℃

(試験1)

以上のようにして得られた易溶性キトサンあるいは未反応のキトサンを、第1表(a)、(b)に示した濃度になるように所定量の水(30℃)中に投入し、10分間静置して溶解の度合を観察した。なお、未反応のキトサンは、前述したようにそのままでは溶解しないため、投入後、乳酸を加えてpHを調整し、同様の条件で観察を行った。

上記結果を第1表(a)、(b)に示す。

第 1 表 (a)

試 料	濃 度 (%)	溶解の度合
易溶性キトサン	1	◎
	2	◎
	5	◎
	10	◎
	15	◎
	20	○
	25	×

溶解の度合の評価は以下のとおり(次頁第1表(b)も同じ)

- ◎…投入後直ちに溶解(2分以内)
○…3～8分で溶解
△…10分ではほぼ溶解(残率0～4%)
×…溶解せず(残率5%以上)

この発明の易溶性キトサンの保存性ならびに臭気について、従来のキトサンとの比較を行った。

(試験2)

平均分子量26万のキトサンを酢酸によって水溶液化したもの(キトサン0.5%, 酢酸0.5%の水溶液)を、25～30℃で保存して、劣化を観察した。劣化観察の評価は液粘度によって行い、粘度が低下したものは加水分解反応が進行して分子量が低下した(劣化した)ものと判断した。結果を第2表に示す。

第 2 表

	溶解時	1日後	2日後	3日後
粘度	205 cP	180 cP	160 cP	135 cP

また、上記試料を37℃で1ヶ月間保存したところ著しい褐変が観察された。

これに対し、この発明の易溶性キトサンを、粉末状態のまま同条件で保存し、粘度測定の前都水に溶解するようにしたところ、分子量の低下や褐変は全く観察されなかった。

第 1 表 (b)

試 料	濃 度 (%)	液のpH	溶解の度合
未 反 応 キ ト サ ン	1	5.5	×
	1	5.0	△
	1	4.5	○
	2	5.5	×
	2	5.0	△
	2	4.5	○
	5	5.5	×
	5	5.0	×
	5	4.5	△
	5	4.0	△
	5	3.5	○
	10	5.5	×
	10	5.0	×
	10	4.5	×
	10	4.0	×
	10	3.5	△

(試 験 3)

平均分子量 3 万のキトサンを酢酸によって水溶液化したもの (キトサン 2.0 %, 酢酸 2.0 % の水溶液) と、前記実施例 2 の易溶性キトサン粉末の 2 % 水溶液とを、それぞれ、パネラー 10 名に嗅いでもらい、酢酸臭が強く感じられるかどうかを調べた。その結果、従来のキトサンの酢酸による水溶液では 8 名ものパネラーが酢酸臭を強く感じたのに対し、実施例 2 の易溶性キトサン水溶液では、僅か 2 名しか酢酸臭を感じなかった。

(発明の効果)

この発明の易溶性キトサンは、上記のようであり、そのままの状態でも水に易溶なため、使用にあたり多量の酸や水を必要とせず、臭気が少なく、長期間保存することもでき、また、従来のキトサンに比べて高濃度で使用することも可能となる。

代理人 弁理士 松 本 武 彦

BEST AVAILABLE COPY
